

PAT-NO: JP02002099101A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002099101 A

TITLE: PARTING AGENT COMPOSITION AND PARTING METHOD

PUBN-DATE: April 5, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOITO, TATSUYA	N/A
HIRANO, KEIJI	N/A
AOKI, HIDEMITSU	N/A
TOMIMORI, HIROAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NEC CORP	N/A

APPL-NO: JP2001196512

APPL-DATE: June 28, 2001

PRIORITY-DATA: 2000194981 ( June 28, 2000)

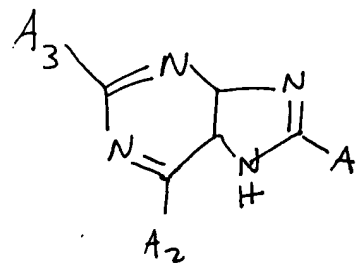
INT-CL (IPC): G03F007/42, H01L021/027 , H01L021/3065 , H01L021/308  
, C09D009/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a parting agent composition capable of effectively parting a resist film and etching residue while preventing the corrosion of metal liable to corrode, e.g. copper, excellent in product safety, treatable by biological treatment and ensuring easy waste water treatment.

SOLUTION: The parting agent composition contains (a) an anticorrosive, (b) a parting agent and (c) a solvent, and the anticorrosive (a) is a heterocyclic compound having a nitrogen-containing 6-membered ring.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-99101

(P2002-99101A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/308	G 4 J 0 3 8
21/3065		C 0 9 D 9/00	5 F 0 0 4
21/308		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 3
// C 0 9 D 9/00		21/302	N 5 F 0 4 6
		審査請求 有	請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-196512 (P2001-196512)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-194981 (P2000-194981)

(32) 優先日 平成12年6月28日 (2000.6.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 小糸 達也

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 平野 啓二

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤組成物および剥離方法

(57) 【要約】

【課題】 銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、製品安全性に優れ、生物処理が可能で廃水処理が容易な剥離剤組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、窒素原子を含む六員環を有する複素環式化合物であることを特徴とする剥離剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、窒素原子を含む六員環を有する複素環式化合物であることを特徴とする剥離剤組成物。

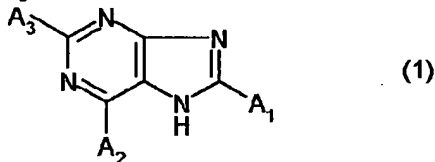
【請求項2】 (a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、 $-C(OH)=N-$ 、または $-CONH-$

なる原子団を含む五員ないし六員の複素環を有する複素環式化合物であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項3】 (a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、プリンまたはその誘導体であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項4】 (a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする剥離剤組成物。

## 【化1】



(A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基またはアミノ基を表す。)

【請求項5】 請求項4に記載の剥離剤組成物において、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>の少なくとも一方が水酸基であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項6】 請求項4に記載の剥離剤組成物において、(a) 成分が尿酸であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の剥離剤組成物において、(b) 成分がアルコールアミン類であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項8】 請求項7に記載の剥離剤組成物において、前記アルコールアミン類が、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、2-(2-アミノエトキシエタノール)、N-メチル-ジエタノールアミン、1-アミノ-2-アロパノールからなる群から選ばれる一または二以上の化合物であることを特徴とする剥離液組成物。

【請求項9】 請求項1乃至6いずれかに記載の剥離剤組成物において、(b) 成分がフッ化水素酸及びその塩であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項10】 請求項1乃至9いずれかに記載の剥離剤組成物において、(c) 成分が水であることを特徴と

する剥離剤組成物。

【請求項11】 請求項10に記載の剥離剤組成物において、(a) 成分を0.0001～20質量%、(b) 成分を1～95質量%、(c) 成分を1～90質量%含むことを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項12】 請求項1乃至11いずれかに記載の剥離剤組成物において、被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板上のレジスト膜および/またはエッチング残渣であることを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項13】 金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣を、請求項1乃至12いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法。

【請求項14】 半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジスト膜および/またはエッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至12いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法。

【請求項15】 半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッチングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至12いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法。

【請求項16】 請求項13乃至15いずれかに記載の剥離方法において、前記金属膜が銅または銅合金からなる膜であることを特徴とする剥離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造プロセスにおける半導体基板上の不要物、たとえば、絶縁膜をドライエッチングした後のレジスト膜やエッチング残渣等を剥離処理するための剥離剤組成物および剥離方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造プロセスにおけるスルーホールや配線溝等の形成工程はリソグラフィ技術を利用して行われ、通常、レジスト膜を形成後、これをマスクとしてドライエッチングを行い、次いでレジスト膜を除去するというプロセスが行われる。ここで、レジスト膜を除去するには、プラズマアッシング後、剥離液を用いたウェット処理が一般的に行われる。剥離液については従来から様々な種類のものが開発されており、アルキルベンゼンスルホン酸を主要成分とした有機スルホン酸系剥離液、モノエタノールアミン等のアミン類を主要成

分とした有機アミン系剥離液、フッ化水素酸もしくはその塩を主要成分としたフッ酸系剥離液などが知られている。

【0003】ところが、近年では半導体素子の高速化に対する要請から配線材料として銅等の低抵抗材料が利用されるようになってきており、剥離液に対して配線材料の防食性能が要求されるようになってきた。何故なら銅は、アルミニウム等の従来の配線材料と比較して薬液に対する耐腐食性が劣るため、剥離工程中に腐食が進行しやすいためである。

【0004】半導体基板上に設けられた金属膜の腐食を防止するための技術として、特開平7-247498号公報には、第4級アンモニウム水酸化物、糖類または糖アルコール類、および尿素化合物を含有する水溶液をアッシング後の洗浄として用いることにより、アルミニウム合金のコロージョンを防止する技術が開示されている。具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ソルビトール、尿素および水からなる洗浄液が示されている。アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金膜を用いて配線を形成する場合、アルミニウム合金膜上に所定のパターンを有するフォトレジストを設けた後、これをマスクとして上記アルミニウム合金膜をドライエッチングするというプロセスが採用される。ドライエッチング後、アルミニウム合金膜の側壁にフォトレジストとドライエッチングガスの反応生成物である側壁保護膜が形成される。ところが、ドライエッチングガスとして、一般的に塩素系ガスが用いられるため、この側壁保護膜に塩素が取り込まれ、エッチング終了後にアルミニウム合金膜が腐食するという問題が生じていた。特開平7-247498号公報開示の技術によれば、上記した特定の組成を有する洗浄液を用いることにより、塩素を含む側壁保護膜を効果的に除去できるとされている。しかしながらこの技術は、アルミニウム合金膜を腐食する原因となる塩素を含む側壁保護膜を効率的に除去することを目的とするものであり、レジスト剥離液の剥離性能向上を改善するものであって、高純度銅等の腐食しやすい金属に対する有効な防食剤を提供するものではない。

【0005】一方、金属の防食と清浄化とを目的とするレジスト剥離液については、たとえば特開平8-334905号公報に開示されており、カテコール、ピロガロール、ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシ化合物や、酢酸、クエン酸、コハク酸等のカルボキシル基含有有機化合物等が防食剤として例示されている。しかしながら、これらの防食剤は、アルミを主成分とするアルミ-銅合金の腐食を目的とするものであり、純度が高く腐食性の強い銅に対する防食作用は充分とはいえない。上記特開平8-334905号公報には、他の防食剤として、ベンゾトリアゾール(BTA)類が開示されている。この防食剤を用いれば、銅のような腐食性金属に対

しても一定の防食作用が得られる。

【0006】ところが、BTAやその誘導体は生物による分解処理を実施することが難しく、これらを含む廃液の処理が困難であるという課題を有していた。近年、環境負荷低減に対する要求が強まる中、半導体製造工場で使用される化学物質に対しても、より高い安全性が求められるようになってきている。半導体製造工場から発生する有機廃水は、通常、生物学的処理(以下「生物処理」と記す)を施し、分解した後に放流されているが、生物処理によって処理が出来ない物質に関しては、他の手段を用いて処理するか、生分解性を示す他の化学物質に代替することが望ましい。上記したBTAやその誘導体は生物処理によって分解することが極めて困難である。以上の理由から、BTA類を含む剥離液を使用する工場では、その廃液や廃水の処理に環境リスクを負うばかりか、多大なコストや手間のかかる生分解処理以外の処理方法に頼らざるを得ないのが現状であった。

【0007】本発明と異なる技術分野の従来技術として、特開平9-291381号公報には、水溶性防錆剤として尿素縮合体が有効であることが記載され、尿素縮合体の例としてイソシアヌル酸、ヒダントイン、尿酸、トリスカルボキシメチルイソシアヌル酸、トリスカルボキシエチルイソシアヌル酸が例示されている。しかしながらこの技術は、切削加工、研磨加工、塑性加工等の金属加工時、およびその保管における金属の錆び防止を目的とするものであり、半導体製造工程のように極微細なホール内に堆積する残渣物の除去や高度な表面清浄化を考慮した技術を提供するものではない。また、上記公報記載の技術は、金属の「防錆」を目的とするものであり、「防食」を目的とする本発明とは解決すべき課題が相違する。「防錆」とは金属の酸化の進行を抑えるものであるのに対し、本発明における「防食」とは半導体ウェーハ上に形成された金属膜の腐食を防止するものであり、具体的には、レジスト剥離液に含まれる剥離成分によって銅等の金属が溶解したり鉛体を形成することを防止するものである。また、防錆剤による処理は、通常、空気中で行われ、金属表面に存在する酸化膜上に防錆剤からなる保護層を形成するものであるのに対し、本発明における「防食」は、酸化していない金属清浄面に防食剤を作用させて保護層を形成するものである。半導体ウェーハ上に形成された金属膜は、その表面がわずかに酸化した場合(錆が生じた場合)でも、抵抗の上昇や、その上に形成される膜との密着性不良等、種々の問題が生じる。したがって本発明における防食剤は、金属膜表面に緻密な保護膜を形成し、金属膜の酸化を実質的に完全に抑えた上で、レジスト剥離液や各種洗浄液により金属膜が溶解したり鉛体を形成するのを有効に防止することが求められる。すなわち、本発明における「防食」とは、防錆よりも高度の金属膜保護作用が求められるのである。さらに、後述するように、レジスト剥離剤に用い

られる防食剤は、一般の金属部材の防食剤と異なり、種々の特性を備えることが必要となる。以上のように、半導体装置の製造プロセスにおいて使用されるレジスト剥離剤の設計においては、一般の金属の防錆とは異なる観点からの検討が必要となる。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情を踏まえてなされたものであり、銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、製品安全性に優れ、生物処理が可能で廃水処理が容易な剥離剤組成物を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】これまで、レジスト剥離液に添加される防食剤としては、配線材料に対する防食性能を改善することを主眼として開発が進められてきたが、さらに、安全性や生分解性といった環境リスクの低減を考慮するためには、従来とは異なる観点からの検討が必要となる。本発明者らは、かかる観点から検討を進め、所定の構造を有する複素環式化合物が良好な防食性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0010】本発明によれば、(a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、

(a) 防食剤が、窒素原子を含む六員環を有する複素環式化合物であることを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

【0011】また本発明によれば、(a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、 $-C(OH)=N-$ 、または $-CONH-$

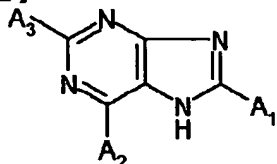
なる原子団を含む五員ないし六員の複素環を有する複素環式化合物であることを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

【0012】また本発明によれば、(a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、プリンまたはその誘導体であることを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

【0013】また本発明によれば、(a) 防食剤、(b) 剥離剤および(c) 溶媒を含む剥離剤組成物であって、(a) 防食剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

#### 【0014】

##### 【化2】



(1)

【0015】( $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基またはアミノ基を表す。)

【0016】また本発明によれば、金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣を、上記剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法が提供される。

【0017】また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジスト膜および/またはエッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

【0018】また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッチングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

【0019】なお、上記剥離方法において、金属膜は、たとえば銅または銅合金からなる膜とすることができる。

【0020】本発明は、上記したような特定の構造を有する複素環式化合物を防食剤として用いているため、金属膜表面に緻密な保護層を形成して優れた防食性能を発揮する。また、製品安全性に優れる上、生物による分解処理が可能で容易に廃水処理を行うことができる。

【0021】本発明における剥離剤組成物とは、主として半導体装置の製造プロセスにおいて、レジスト膜やその残渣を除去するのに用いられるほか、レジスト膜を設けずに層間絶縁膜をエッチングした後の残渣除去等にも用いられる。

【0022】本発明における防食剤は剥離剤組成物の一成分として使用されるため、一般の金属部材の防食剤と異なり、種々の特性を備えることが必要となる。

【0023】第一に、半導体装置の製造プロセスにおいては、金属配線の一部がわずかに損傷した場合でも設計通りの性能を発揮できなくなることが多いことから、きわめて高度の防食性能が要求される。くわえて、このような高度の剥離性能をアミンやフッ化水素酸塩等の剥離成分の共存下で発揮することが要求される。

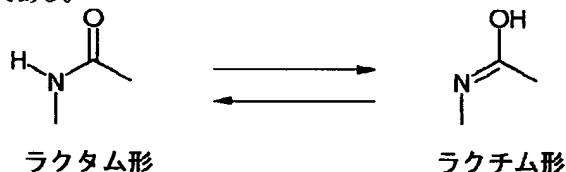
【0024】第二に、半導体基板やその上に形成される各種の膜に損傷を与えないことが必要となる。近時の半導体装置の製造プロセスにおいては素子の微細化が一層進行しており、半導体装置を構成する基板や膜がわずかに損傷を受けた場合でも、素子性能に致命的なダメージ

を与えることがある。

【0025】第三に、剥離処理後の工程に悪影響を与えないことが必要となる。たとえば金属膜表面に防食剤が残存したまま、その上に絶縁膜や他の金属膜を形成すると、抵抗の上昇、膜剥がれ等、素子性能に悪影響を与える場合がある。このため、残存しても素子性能に悪影響を与えない防食剤を選択するか、あるいは、防食処理後、次工程に移る前の段階で防食剤が金属膜表面から脱離する防食剤を選択することが望まれる。

【0026】第四に、半導体装置の製造プロセス中で使用されるため、廃液の量が多大であり、その処理に関し、安全、迅速かつ低コストで行うことが特に要求される。したがって生物処理可能な成分で構成することが強く求められる。

【0027】本発明の剥離剤組成物に含まれる防食剤は上記特性を兼ね備えたものである。すなわち、本発明の剥離剤組成物に含まれる防食剤は剥離剤の存在下でも強力な防食性能を発揮し、基板や他の膜を損傷することがない。また、金属膜上に付着した防食剤は、成膜のための予備加熱等により速やかに脱離する。さらに、安全性および生分解性に優れるものである。



【0032】上記式において、N、C、Oの各原子上に共役系が広がり、この領域に電子が非局在化する。この共役系の電子は、金属表面の空軌道と相互作用しやすいため、安定なキレート結合を形成するものと考えられる。

【0033】また、上記原子団は五員ないし六員の複素環の環状部分に含まれているため、立体障害が低く、上記原子団が金属原子に接近しやすく、キレート結合を形成しやすいものと考えられる。

【0034】アミド単位乃至イミノヒドリン単位を含む五員ないし六員の複素環を分子中に有する複素環式化合物が顕著な防食作用を有するのは、上記理由によるものと推察される。

【0035】また、生分解性が良好な理由は、アミド結合が生体親和性が高いことと関連するものと推察される。

【0036】本発明における複素環式化合物の具体例としては、プリン、6-アミノプリン、2-アミノ-6-オキソプリン、6-フルフリルアミノプリン、2, 6-(1H, 3H)-プリンジオン、2-アミノ-6-ヒドロキシ-8-メルカプトプリン、アロプリノール、尿酸、カイネチン、ゼアチン、グアニン、キサンチン、ヒポキサンチン、アデニン、テオフェリン、カフェイン、※50

\*【0028】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は、窒素原子を含む六員環を分子中に有する複素環式化合物を含有するものである。このような複素環式化合物は、複素環中の窒素原子の有するキレート作用により、良好な防食作用を発揮する上、生分解性も良好である。

【0029】また、(a)成分として、 $-C(OH)=N-$ 、または $-CONH-$

なる原子団を含む五員ないし六員の複素環を有する複素環式化合物を用いれば、特に良好な防食作用および生分解性が発揮される。この理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推察される。

【0030】上記複素環式化合物において、C、N、O、Hの各原子は、同一平面上にあるため、 $-C(OH)=N-$ (アミド単位)と $-CONH-$ (イミノヒドリン単位)とは互変異性をなす。このことは、ラクタム-ラクチム互変異性として知られている(下記式)。

【0031】

【化3】

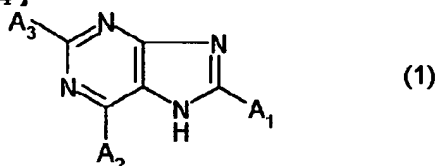
※テオプロミン等のプリンおよびその誘導体；8-アザグアニン等のアザグアニンおよびその誘導体；アテリジン、アテリン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシアテリジン、2-アミノ-4, 7-ジヒドロキシアテリジン、2-アミノ-4, 6, 7-トリヒドロキシアテリジン等のアテリジン、アテリンおよびそれらの誘導体；シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリスカルボキシメチルシアヌル酸、トリスカルボキシエチルシアヌル酸、トリスカルボキシメチルイソシアヌル酸、トリスカルボキシエチルイソシアヌル酸等のシアヌル酸、イソシアヌル酸およびそれらの誘導体；ヒダントイン、ジメチルヒダントイン、アラントイン(5-ウレイドヒダントイン)等のヒダントイン、アラントインおよびそれらの誘導体；バルビツール酸およびそれらの誘導体；ニコチン酸、シトラジン酸等のニコチン酸およびそれらの誘導体；が挙げられ、これらを単独で使用、または2種以上を併用することができる。上記のうち、プリンおよびその誘導体、ニコチン酸およびそれらの誘導体が好ましく用いられる。生分解性に優れる上、銅等の金属に対して優れた防食効果を発揮するからである。

【0037】上記のうち、特にプリンおよびその誘導体は、アミンやフッ化水素酸塩等の剥離成分の共存下でも、銅等の金属に対して優れた防食効果を発揮する上、

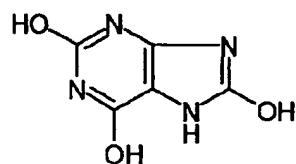
半導体基板やその上に形成される各種の膜に損傷を与えることがなく、剥離処理後の工程に悪影響を与えないため、好ましく用いられる。なかでも、下記一般式(1)で表される化合物、特に尿酸は、天然に広く分布する安全性の高い物質であり、生分解性が特に優れ、さらに防食性が顕著に優れており、好ましく用いられる。

【0038】

【化4】

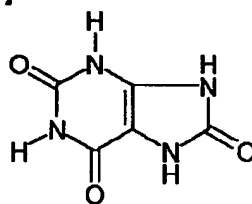


(1)



ラクチム形

\*



ラクタム形

【0042】本発明において、(a)成分の配合量の下限は、好ましくは0.0001質量%、より好ましくは0.001質量%とする。このような配合量とすることにより、防食性能を一層良好にすることができる。上限については特に制限がないが、剥離液に対する溶解度の関係上、たとえば20質量%程度、好ましくは10質量%程度とする。なお、本明細書において、各成分の配合量は特にことわりがない限り剥離剤組成物全体を基準とする。

【0043】本発明における(b)成分としては、アルコールアミン類やフッ化水素酸塩を用いることができる。

【0044】アルコールアミンとしては、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルアミノエタノール、N-メチルアミノエタノール、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-アミノ-2-アプロパノール、トリエタノールアミン、モノアプロパノールアミン、ジブタノールアミン等が例示される。このうち、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノールが特に好ましい。

【0045】モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール等のアルコールアミン類は良好な生分解性を示すことから、剥離剤成分としてこれらを選択した場合、本発明の剥離剤組成の安全性と生分解性をより高めることが可能である。

【0046】アミン系剥離成分では除去困難な残渣等を除去する場合は、(b)成分としてフッ化水素酸塩を用

\* (A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1〜5のアルキル基またはアミノ基を表す。)

【0039】上記式中、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>のうち、少なくとも一方が水酸基であることが望ましい。このようにすれば複素環内にアミド結合を有する構造となり、防食作用および生分解性が特に良好となる。

【0040】なお、上記環状部分にアミド単位を有する化合物は、アミド単位がイミノヒドリン単位に変換し、下記式に示すようにラクタム形とラクタム形の互変異性をなすことが知られている。たとえば尿酸の場合は、以下のような共鳴構造をとる。

【0041】

【化5】

※いることができる。具体的には、フッ化アンモニウム等が好適に用いられる。フッ化水素酸塩を使用した場合、レジスト側壁に付着する堆積物等を除去することができる。

【0047】本発明において、(b)成分の配合量の上限は95質量%が好ましく、特に85質量%が好ましい。また下限は1質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を良好に維持しつつ、レジスト膜やエッチング残渣を一層効率よく除去することができる。

【0048】本発明における(c)成分としては、たとえば水を用いることができる。本発明における(c)成分の配合量の上限は90質量%が好ましく、特に80質量%が好ましい。また下限は1質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食剤の溶解を促進し、防食性能を良好に維持しつつ、レジスト膜やエッチング残渣を一層効率よく除去することができる。

【0049】本発明において(c)成分として、水溶性有機溶媒を含有しても良い。水溶性有機溶媒としては、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒を用いることができる。

【0050】このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセト

アミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；  
N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリ  
ドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシ  
メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-  
ピロリドン等のラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イ  
ミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジ  
ノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン  
等のイミダゾリジノン類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バ  
レオラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エ  
チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ  
ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ  
ルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルア  
セテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセ  
テート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコール  
モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチル  
エーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等  
の多価アルコール類およびその誘導体があげられる。こ  
れらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用  
いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、  
N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセ  
トアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメ  
チル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジ  
エチレングリコールモノブチルエーテルが剥離性能に優  
れるので好ましい。中でも、N-メチル-2-ピロリド  
ンが基板に対する防食性能にも優れるため特に好まし  
い。

【0051】本発明の剥離剤組成物は、上記(a)～  
(c)成分のみからなるものとしてもよく、また、本発  
明の特性を損なわない範囲でこれらに適宜他の成分を添  
加してもよい。

【0052】本発明の剥離剤組成物は種々のレジストの  
剥離に使用することができ、芳香族化合物からなるKrF  
用レジストや、脂環式アクリルポリマー等のArF用  
レジストに適用することができる。たとえば、(i)ナフ  
トキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するボ  
ジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸  
により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する  
化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するボジ型レジ  
スト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分  
解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有す  
るアルカリ可溶性樹脂を含有するボジ型レジスト、(iv)  
光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶  
性樹脂を含有するネガ型レジスト等に対して使用すること  
ができる。

【0053】本発明の剥離剤組成物は、半導体基板上の  
不要物を被剥離物とするものである。半導体基板上の不  
要物とは、半導体装置の製造プロセス中に生じた種々の  
不要物をいい、レジスト膜、ドライエッチング後のエッ  
チング残渣のほか、化学的に変質したレジスト膜等も含  
む。特に、被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板

上のレジスト膜および/またはエッチング残渣である場  
合、より効果的である。さらに、上記金属膜が銅膜であ  
る場合、本発明の剥離剤組成物の有する防食作用がより  
効果的に発揮される。

【0054】本発明は、低誘電率材料、たとえば、MS  
Q（メチルシルセスキオキサン）、HSQ（ヒドロジ  
ェンシルセスキオキサン）、MHSQ（メチル化ヒド  
ロジエンシルセスキオキサン）等のポリオルガノシロキ  
サン、あるいは、ポリアリールエーテル（PAE）、ジ  
ビニルシロキサン-ビス-ベンゾシクロブテン（BC  
B）等の芳香族含有有機材料を層間絶縁膜材料として用  
いたプロセスに適用した場合、これらの膜の損傷を低減  
できるという効果が得られる。これらの低誘電率材料  
は、隣接配線間容量低減の観点から層間絶縁膜としてし  
ばしば利用されるが、アッシング耐性が低く、プラズマ  
に曝されることによって誘電率が上昇するという課題を  
有していた。このため、アッシングの時間を極力短く  
し、また、アッシング条件をできるだけ穏やかにするこ  
とが望まれるが、この場合、強力な剥離作用を有する剥  
離液による処理が不可欠となる。ところが、このような  
強力な剥離成分は、同時に銅等の配線材料に対する腐食  
作用も強いので、従来以上に強力な防食成分が求められ  
るのである。したがって、上記低誘電率材料を用いるプ  
ロセスでは、本発明の効果はより顕著に発揮される。

【0055】本発明は、金属膜露出面を含む半導体ウェ  
ーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣の除  
去に適用した場合、効果的であるが、金属膜を、銅また  
は銅を主成分とする銅合金とした場合、特に効果的であ  
る。銅を主成分とする銅合金とは、銅を90質量%以上  
含有する合金であって、Mg、Sc、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo等の異種元素を含む銅合金をい  
う。これらの金属は、低抵抗で素子の高速動作性を向上  
させる反面、薬液により溶解、変質等の腐食を起こしや  
すいため、本発明の適用効果が顕著となる。

【0056】次に、本発明の剥離剤組成物の適用例とし  
て、シングルダマシンプロセスにより銅配線上の層間接  
続プラグを形成する例を示す。

【0057】まず図1(a)のように、トランジスタ等  
の素子を形成した半導体基板（不図示）上にシリコン酸  
化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン酸化膜3を  
成膜した後、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical  
Polishing : CMP）を利用した公知のダマシンプロセ  
スを用いてバリア金属膜4および銅膜5からなる銅配  
線を形成し、さらにその上に膜厚50～100nm程度  
のシリコン窒化膜6および膜厚600～1000nm程  
度の層間絶縁膜（シリコン酸化膜又は低誘電率膜）7を  
形成する。銅膜5の膜厚は任意に選択されるが、隣接配  
線間の寄生容量を低減する観点からは膜厚をたとえば3  
50nm以下とすることが好ましい。銅配線の膜厚を薄  
くした場合、銅配線層全体に対する腐食層の厚みが相対



的に大きくなり、銅表面の腐食による配線抵抗の増大が特に問題となるが、本発明の剥離剤組成物を用いれば、かかる問題を解消しつつ膜厚を薄くすることが可能となる。なお、本実施形態では、シリコン窒化膜6の膜厚を50~100nm程度としているが、これより厚くしてエッチング阻止膜としての機能を高めてもよい。

【0058】次いで層間絶縁膜7の上に、所定の形状にパターンニングしたレジスト膜8を設ける(図1(b))。

【0059】次にレジスト膜8をマスクとしてシリコン窒化膜6が露出するまで層間絶縁膜7をドライエッチングし、スルーホール10を形成する(図1(c))。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣11が付着する。スルーホールの開口径はたとえば0.2μm程度とする。エッチングガスとしては、シリコン窒化膜よりも層間絶縁膜をより速くエッチングできるガスを用いることが好ましい。

【0060】ここで、シリコン窒化膜6は銅の拡散防止機能のほか、エッチング阻止膜としての機能も有しているのであるが、図1(c)に示すように、シリコン窒化膜6上で制御性良くドライエッチングを停止できないことがある。これは以下の理由による。本実施形態のようなプロセスでは、一般に、半導体ウェーハ上に種々の開口径のスルーホールが形成される。ところが、小さい開口径のホールではマイクロローディング効果によりエッチングの進行が遅くなる。このため、スルーホール形成のためのエッチングに一定程度オーバーエッチング時間を設けることが必要となり、これにより、一部のスルーホールにおいてシリコン窒化膜6がエッチングを受け、銅膜5の一部が露出することとなる。また、たとえば銅膜5の上面にディッシングとよばれる凹部が生じると、シリコン窒化膜6の薄膜部が発生し、この箇所ではシリコン窒化膜6がエッチングされて銅膜5の一部が露出することもある。図1(a)に示す工程でシリコン窒化膜6を厚く形成しておけば銅膜5の露出を防止することもできるが、この場合、隣接する銅配線の配線間容量が大きくなり、半導体素子の高速動作が阻害されるという弊害が生じやすい。

【0061】エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜8の一部を除去した後、本発明に係る剥離剤組成物を用いて剥離処理を行う。この剥離処理により、アッシングで除去しきれなかったレジスト膜やエッチング残渣11が除去される。前述したように、エッチング後、少なくとも一部のスルーホールにおいて銅膜5が露出していることから、剥離剤組成物には銅に対する防食が必要となるが、上記(a)、(b)成分を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくレジスト膜およびエッチング残渣11を効果的に除去することができる。剥離処理を終了した状態を図2(a)に示す。

【0062】その後、上記したエッチングとエッチングガスを変え、シリコン窒化膜6のエッチングを行う。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣12が付着する(図2(b))。このエッチング残渣12を剥離除去するため、上記した剥離剤組成物を用いて、再度、剥離処理を行う。この剥離処理を行う段階では、スルーホール10底部に銅膜5が露出しているが、上記(a)、(b)成分を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくエッチング残渣12を除去できる(図2(c))。

【0063】その後、スルーホール内部に、TiおよびTiNがこの順で積層したバリアメタル膜14およびタングステン膜15を成膜し、次いでCMPによる平坦化を行うことにより、層間接続プラグを形成することができる(図2(d))。

【0064】

#### 【実施例】実施例1

銅配線上のスルーホール形成プロセスに、本発明に係る剥離剤組成物を適用し、剥離性および防食性の評価を行った。

【0065】評価に供する試料は、図1~図2(c)に示したものと同様のプロセスにしたがって作成した。まずシリコンウェーハ上に銅配線を形成した後、その上に膜厚90nmのシリコン窒化膜および膜厚900nmの層間絶縁膜(HSQ及びMSQ)を成膜した。次にポジ型レジスト膜をスピナー塗布しレジスト膜を形成した。レジスト膜材料としては、KrF用ポジ型レジスト材料であるPEX4(東京応化工業株式会社製)を用いた。このレジスト膜を、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理しレジストパターンを得た。

【0066】このレジスト膜をマスクとしてシリコン窒化膜が露出するまでシリコン酸化膜をドライエッチングし、開口径0.2μmのスルーホールを形成した。エッチングガスとしては、フルオロカーボン系のガスを用いた。エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜の一部を除去した後、表1中のNO. 1に示す剥離剤組成物を用いて剥離処理を行った。

【0067】次に、エッチングガスを変え、シリコン窒化膜のエッチングを行い、スルーホール底部に銅配線を露出させた。このエッチングにより生じたエッチング残渣を除去するため、前記した剥離処理で用いたものと同じ剥離剤組成物(表1中のNO. 1)を用い、再度、剥離処理を行った。

【0068】同様の処理を、表1中のNO. 2~17の剥離剤組成物を用いて行い、合計で17種類の試料を作成した。

【0069】以上のように処理を行ったウェーハを純水でリンス処理した後、SEM(走査型電子顕微鏡)による断面観察を行い、①レジスト膜およびエッチング残渣

の剥離性および銅膜に対する防食性を評価した。評価の基準は以下のとおりである。

【0070】(剥離性)レジスト膜およびエッチング残渣の残存状況を観察し、以下の4段階で評価した。

◎…残存が全く認められなかった。

○…残存がほとんど認められなかった。

△…残存量少。

×…残存量多。

【0071】(防食性)銅膜表面の腐食状況を観察し、以下の4段階で評価した。

◎…銅膜の腐食がまったく認められなかった。

○…銅膜の腐食がわずかに認められた。

△…銅膜の腐食が認められた。

×…銅膜の腐食が顕著であった。

【0072】(HSQダメージ)低誘電率膜としてHS\*

\*Qを用いた場合のHSQ膜表面の状態を観察し、以下の4段階で評価した。

◎…ダメージが全く認められなかった。

○…ダメージがわずかに認められた。

△…ダメージが認められた。

×…ダメージが顕著であった。

【0073】(MSQダメージ)低誘電率膜としてMSQ(メチル化HSQ)を用いた場合のMSQ膜表面の状態を観察し、以下の4段階で評価した。

10 ◎…ダメージが全く認められなかった。

○…ダメージがわずかに認められた。

△…ダメージが認められた。

×…ダメージが顕著であった。

【0074】

【表1】

剥離液 No.	剥離液の組成			評 価			
	防食剤(wt%)	剥離剤(wt%)	水	剥離性	Cu 防食性	HSQ ダメージ	MSQ ダメージ
1	尿酸( $1 \times 10^{-5}$ )	NMAE(40)	残部	△	△	△	△
2	尿酸( $1 \times 10^{-4}$ )	NMAE(40)	残部	△	○	△	△
3	尿酸(0.01)	NMAE(40)	残部	○	◎	△	△
4	尿酸(0.01)	NMAE(80)	残部	◎	◎	○	○
5	尿酸(1)	NMAE(90)	残部	◎	◎	◎	◎
6	尿酸(1)	NMAE(95)	残部	◎	◎	◎	◎
7	尿酸(1)	MEA(80)	残部	◎	◎	○	○
8	尿酸( $1 \times 10^{-4}$ )	MEA(60)	残部	◎	△	△	△
9	尿酸(0.01)	MEA(40)	残部	△	△	△	×
10	尿酸(0.01)	MEA(80)	残部	○	△	○	○
11	アデニン(1)	NMAE(90)	残部	◎	◎	◎	◎
12	カフェイン(1)	NMAE(90)	残部	○	△	◎	◎
13	プリン(1)	NMAE(90)	残部	◎	◎	◎	◎
14	プテリン(0.1)	NMAE(90)	残部	◎	○	◎	◎
15	シアヌル酸(1)	NMAE(90)	残部	◎	○	◎	◎
16	ニコチン酸(1)	NMAE(90)	残部	◎	△	◎	◎
17	BTA(1)	NMAE(90)	残部	◎	◎	◎	◎

\*1 水の配合量で「残部」とあるのは、100質量%から、防食剤および剥離剤の配合量を差し引いた残りをいう。

\*2 NMAE N-メチルアミノエタノール  
MEA モノエタノールアミン

※BTA ベンゾトリアゾール

【0075】以上のように、本発明の剥離剤組成物は優れた剥離性能および防食性能を有していることがわかる。

なお、本実施例はシングルダマシンプロセスに本発明を適用したものであるが、いわゆるデュアルダマシ

プロセスにも本発明を適用できる。

#### 【0076】実施例2

基板全面に銅膜が形成されたシリコンウェーハを、80℃で10分間、所定の剥離液に浸漬した。浸漬前後の銅膜の膜厚から銅のエッチングレートを測定した。剥離液は、以下の組成のものを用いた。なお、尿酸添加量の相違によるpH変動の影響を排除するため、2N-アンモニウム水を添加し、pHを11にコントロールした。

#### 【0077】アミン 80質量%

尿酸 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 1質量%

水 残部

アミンとしては、NMAE（N-メチルアミノエタノール）を用いた。

【0078】結果を図3に示す。図の縦軸の示すエッチングレートが4nm/minを超えると銅膜の腐食が顕著となる。図に示す結果から、尿酸を添加することによって優れた防食性が発現することがわかる。

#### 【0079】実施例3

MITI法に準拠した生分解性試験法により、表2で良好な結果を示した剥離剤成分の生分解性を評価した。すなわち、無機培地に供試物質を100mg/lになるように添加し、これに活性汚泥を接種し、25℃で培養して閉鎖系酸素消費量測定装置を用いて酸素の消費量、ならびに供試物質の残存量を測定し、酸素消費量から分解率を求め、以下の評価基準にしたがって生分解性を判定した。

#### 【0080】

◎…分解率が60%以上

○…分解率が40%以上60%未満

△…分解率が10%以上40%未満

\* ×…分解率が10%未満  
評価結果を表2に示す。

#### 【0081】

#### 【表2】

供試物質	生分解性
尿酸	◎
アデニン	◎
カフェイン	◎
プテリン	◎
シアヌル酸	△
ニコチン酸	◎
BTA	×
MEA	◎
NMAE	◎

BTA ベンゾトリアゾール

MEA モノエタノールアミン

NMAE N-メチルアミノエタノール

#### 【0082】実施例4

本実施例は、銅配線上のスルーホール形成プロセスに、本発明に係る剥離剤組成物を適用した例である。剥離成分として、剥離作用の強力なフッ化アンモニウムを用いた。実施例1とはほぼ同様のプロセスとしたが、窒化膜の厚みやエッチングガスの種類は若干相違するため、剥離対象となる堆積物が実施例1と相違する。評価結果を下記表に示す。剥離性や防食性の評価基準は実施例1と同様である。尿酸を用いたものは、BTA誘導体と同等の剥離性、防食性を示すことが確認された。

#### 30 【0083】

#### \* 【表3】

剥離液 No.	剥離液組成		評価	
	防食剤 (質量%)	剥離成分	剥離性	防食性
1	尿酸(0.01)	DMSO(69), フッ化アンモニウム(1), 水(残部)	◎	△
2	尿酸(1)	DMSO(68), フッ化アンモニウム(1), 水(残部)	◎	○
3	尿酸(0.01)	NMP(69), フッ化アンモニウム(1), 水(残部)	○	△
4	BTA誘導体(1)	DMSO(68), フッ化アンモニウム(1), 水(残部)	◎	○
5	なし	DMSO(69), フッ化アンモニウム(1), 水(残部)	○	×

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMSO: ジメチルスルホキシド

#### 【0084】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の剥離剤組成物は、防食剤として、特定構造を有する複素環式化合物を含有しているため、銅の腐食を防止しつつレジスト※50

※膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、安全性に優れ、生分解処理が可能のため、廃水の処理も容易である。このため、銅配線の設けられた半導体装置の製造プロセス等に好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】スルーホール形成プロセスを説明するための工

程断面図である。

【図2】スルーホール形成プロセスを説明するための工程断面図である。

【図3】銅膜のエッチング速度におよぼす尿酸濃度の影響を示すグラフである。

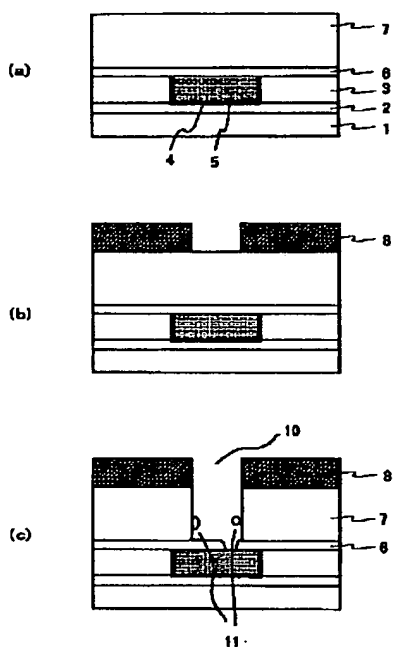
【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリアメタル膜

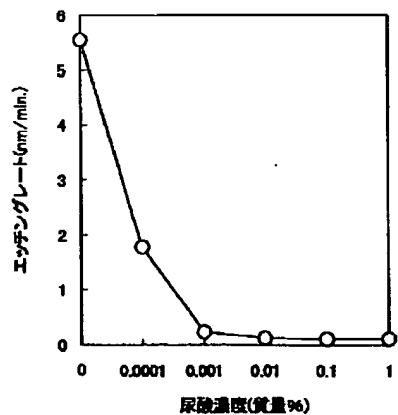
- 5 銅膜
- 6 シリコン窒化膜
- 7 層間絶縁膜（シリコン酸化膜又は低誘電率膜）
- 8 レジスト膜
- 10 スルーホール
- 11 エッチング残渣
- 12 エッチング残渣
- 14 バリアメタル膜
- 15 タングステン膜

10

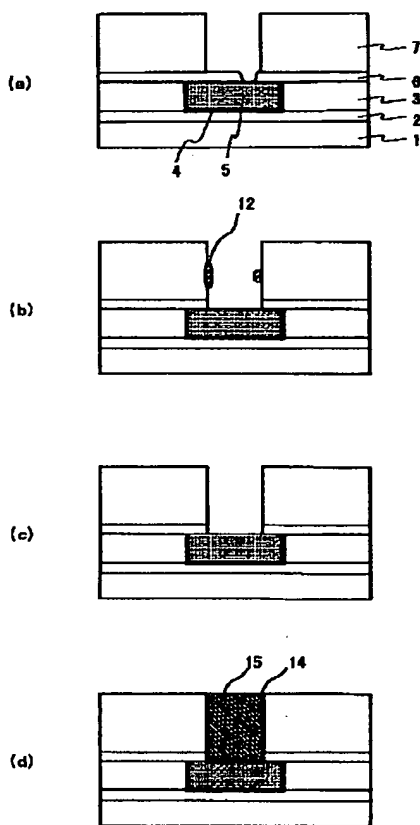
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 秀充  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72)発明者 富盛 浩昭  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

F ターム(参考) 2H096 AA25 CA05 HA23 LA03  
4J038 RA02 RA04 RA05 RA10 RA12  
5F004 AA14 DB26 DB27  
5F043 AA40 BB27 CC16 GG10  
5F046 MA02 MA17